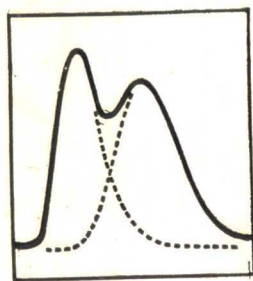


流动注射分析

林守麟 编著



6
2

中国地质大学出版社

内 容 简 介

本书扼要地阐明流动注射分析的概念、原理和特点，讨论了流动注射分析的专门技术，介绍了结合不同检测方法的流动注射分析的应用及其特点。书末辟一专章，收入基本性实验和一些近期发表具有启发性的实验，以便读者通过实验，掌握流动注射分析技术和了解到它的最新发展。本书适合于大专院校师生和从事流动注射分析的研究人员参考，对刚从事和欲了解流动注射分析的人员是一本很好的入门书籍。

流动注射分析

林守麟 编著

责任编辑 吴琍华

责任校对 熊华珍

中国地质大学出版社出版

(武汉市喻家山)

中国地质大学出版社印刷厂印刷 湖北省新华书店经销

开本 787×1092 1/32 印张 6.625 字数 148 千字

1991年7月第1版 1991年7月第1次印刷

印数 1—1000册

ISBN 7-5625-0483-0/TP·11 定价：1.90元

序 言

丹麦工业大学的J. Ruzick和E. H. Hansen博士在“Flow Injection Analysis”一书的序言中引用了这样一句话：“倘有可能与一部书的作者谈半小时，我就不会再去阅读它”。遗憾的是，我没有这个机会，因而通读了该书，深感流动注射分析（FIA）潜力之巨大，把它称为一种划时代的分析技术似乎是不过分的，因为流动注射分析实际上是一种高度重现和灵活多变的微量溶液化学处理和各种检测手段结合的技术——一种半自动的微量化学分析技术。然而这种技术的发展是不平衡的，在一些场合甚至不为人们所知，这是令人遗憾的。可是流动注射分析在发展，而且其发展速度很快，作者通过对这种技术的研究，并将其引入教学中，亲身体验其惊人的优势，认为这一新的分析技术必将无可避免地渗入到分析化学的各个方面和大学的课堂，从而激发作者写此书的热情。

本书的目的在于使高等学校分析化学专业的学生在完成4年学业后不会对这门技术感到陌生，并能理解和运用它。作者认为，无论是作为一门独立的课程，还是作为专题讲座，流动注射分析的讲解都是必要的。

本书是一本简明读物，除阐明流动注射分析的基本原理和实验技术外，收入较大量的应用实例，还用较大的篇幅编入基本性实验和一些具有启发性的近期发表的实验，以使读者能掌握流动注射分析的实验技术和了解到它的最新发展。正如巴西的B. Karlberg所说：“不应当解释流动注射分析，而应当用实验说明它”，作者赞同这个观点。本书与其

说是一本教科书，不如说是一本参考书，因为它有更大的广泛性，对于从事流动注射分析工作和研究者，可作为入门书籍。

本书在每章之后列出必要的文献，以便读者查阅所论课题和应用实例的更详细资料。

流动注射分析的研究日新月异，新方法、新技术不断提出。由于作者水平有限，本书定有疏漏和不足之处，如能对从事或将从事流动注射分析的人员有所帮助的话，我将感到十分高兴。本书插图由中国地质大学林露西同志绘制，在此致以谢意。

林守麟

1990年10月

目 录

第一章 导论	(1)
1-1 流动注射分析的概念.....	(1)
1-2 流动注射分析的原理和特点	(5)
1-3 流动注射分析的发展及其潜力	(7)
第二章 流动注射分析的基本装置和操作	(9)
2-1 泵.....	(10)
2-2 注入阀.....	(11)
2-3 混合圈、管道、连接器和其他流路元件 ...	(15)
2-4 检测器	(20)
2-5 流动注射分析的基本流路及整体设计	(23)
第三章 流动注射分析的分散理论	(26)
3-1 流动注射分析系统的分散模型	(26)
3-2 影响分散系数的因素	(28)
3-3 基于测量时间的流动注射分析——FIA 滴 定.....	(33)
第四章 流动注射分析的实验技术	(41)
4-1 样品注入技术.....	(41)
4-2 分离富集技术.....	(52)
4-3 带反应柱的流动注射分析	(58)
4-4 同时分析	(61)
4-5 停流技术	(63)
4-6 稀释技术	(69)
4-7 FIA 滴定法	(73)

4-8	流动注射分析系统的集成微管道化	(75)
4-9	多用注入阀的应用	(83)
4-10	不稳定试剂的应用	(89)
第五章 流动注射分析各论		(96)
5-1	流动注射-紫外可见分光光度分析、荧光光度分析和比色分析	(96)
5-1-1	同时分析	(96)
5-1-2	动力分析——利用钴催化SPADNS -H ₂ O ₂ 反应测定痕量钴	(101)
5-1-3	利用反应速度差消除干扰——在铝 的存在下用荧光镓试剂测定镓	(102)
5-1-4	动力催化荧光分析-停流法测定n _g 级的Cu(I)	(104)
5-1-5	油度分析——SO ₄ ²⁻ 的测定	(106)
5-1-6	一般应用	(108)
5-2	流动注射-化学发光分析	(117)
5-2-1	胶束增强化学发光测定铜	(118)
5-2-2	化学发光法测定亚硫酸根	(120)
5-2-3	化学发光法测定钴	(121)
5-2-4	用微过氧化物酶作鲁米诺化学发光 反应的催化剂测定过氧化氢	(122)
5-3	流动注射-原子光谱分析	(125)
5-3-1	原子光谱分析仪器特点与流动注射 系统参数	(125)
5-3-2	流动注射-原子光谱分析的特点	(128)
5-3-3	应用	(131)

5-4	流动注射-电化学分析.....	(144)
5-4-1	电位法.....	(145)
5-4-2	用固定化葡萄糖氧化酶柱测定葡萄糖的安培法.....	(153)
5-4-3	流动注射系统中的电压扫描伏安法.....	(155)

第六章 流动注射分析实验..... (162)

实验1	分散系数的测定.....	(165)
实验2	影响分散系数的因素.....	(166)
实验3	有化学反应的流动注射分析流路参数的选择.....	(167)
实验4	氯离子的测定.....	(168)
实验5	二安替比林甲烷光度法测定硅酸盐岩石中的钛.....	(169)
实验6	铬天青S光度法测定硅酸盐岩石中的铝.....	(171)
实验7	在线还原光度法同时测定 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$	(172)
实验8	荧光镓试剂荧光光度法测定镓.....	(173)
实验9	比浊法测定 SO_4^{2-}	(173)
实验10	火焰原子吸收法测定硅酸盐岩石中的 K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn.....	(174)
实验11	合并带法测定钙.....	(176)
实验12	化学发光法同时测定水样中的 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$	(177)
实验13	化学发光法测定矿石中的微量钨.....	(179)
实验14	胶束增强化学发光法测定超痕量 $\text{Cu}(\text{I})$	(179)

.....	(181)
实验15 强酸强碱滴定.....	(182)
实验16 用串联检测器顺序测定磷和钠.....	(183)
实验17 顺序注射区域采样法在线稀释溶液和 测定.....	(185)
实验18 在流动注射-原子吸收测定钙中用离子交 换微柱消除某些阴离子的影响.....	(186)
实验19 氢化物发生法-流动注射原子吸收测定 痕量硒(IV).....	(187)
实验20 连续流动萃取-原子吸收光谱分析测定矿 石中微量金.....	(188)
实验21 流动注射分析的自动稀释技术.....	(190)
附录1 流动注射分析实验中的问题和处理方法...	(194)
附录2 注入阀旁通管长度选择.....	(200)
后记.....	(203)

第一章 导 论

1-1 流动注射分析的概念

14年前, 丹麦工业大学的 Ruzicka 和 Hansen 发表了名为“快速连续流动分析的新概念”的论文⁽¹⁾, 提出了流动注射分析 (Flow Injection Analysis, 简称 FIA) 的概念, 并阐明流动注射分析的具体内容。在此之前, 作为一种自动分析, 已出现了连续流动分析 (Continuous Flow Analysis) 技术。这种技术利用了反应工学中的管型反应器, 采用空气隔断的办法把试样和试剂按一定的顺序和比例用泵和管道输送到一定的区域进行混合和反应, 然后用检测器检测, 并记录其结果。这种采用空气隔断的连续流动分析法在自动分析领域中得到一定的应用, 然而, 在分析化学中手工的批量操作仍然是大量的, 连续流动分析未得到推广应用。虽然如此, 对连续流动分析作一粗略了解, 对认识流动注射分析的实质却是有益的。

连续分析的典型例子是 Skeggs 于 1957 年提出的连续流动分析系统⁽²⁾。这个系统是在图 1-1-a 所示的流路体系中把试样和试剂混合, 并用空气把相继的溶液隔断, 为此首先将试液从各自的容器提升到管道中并通过泵送入系统, 通过另一管道引入空气使液流有规则地被空气泡隔开, 然后使试剂加入到每段试液中, 在通过混合圈的过程中完成化学反应, 最

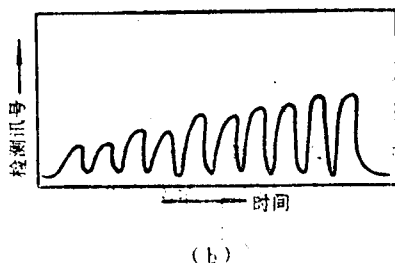
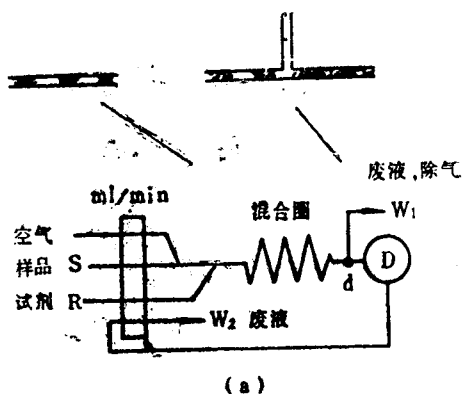


图1-1 用空气隔断的连续流动分析
(a)流路系统; (b)记录到的讯号

后到达检测器进行测定。

在进入检测器前需要除气，因为如果有气泡流入检测器就会使检测到的讯号受到干扰而无法记录。所以，在检测器前要装一个除气器 d 。一般伴随着除气会有20—30%的溶液(W_1)沿着排气管排出。除气后，连续的液流进入检测器。

由于反应十分完全，试样间的分散很少，其讯号峰如图1-1-b所示。讯号峰由上升曲线和下降曲线组成，分别代表两个稳定状态（A和B）之间的过渡，见图1-2。A和B间的距离即为讯号峰H，与待测物浓度有定量关系，此即定量分析基础。

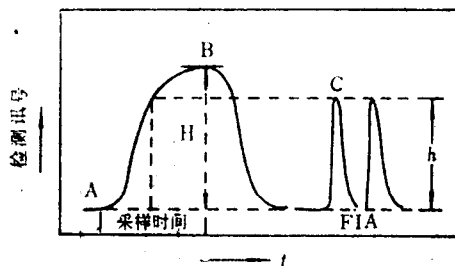


图1-2 有空气间隔的连续流动分析和流动注射分析得到的输出讯号的比较

采用空气隔断能有效地防止各段试样间的相互混合，然而气泡的存在会带来许多问题，例如空气有压缩性，液体在管内不能顺利地流动等，所以要在管内准确地控制从反应开始直至试样到达检测器为止的时间是很困难的。含有气泡的液流在流路系统中达到稳定状态必须花费时间，因而在连续流动分析中，输液的线速度不大，从而限制了处理溶液的速度。另外，由于气泡有电绝缘作用，使得静电的积累往往成为检测器产生电化学噪音的主要原因。

流动注射分析是在没有气泡间隔的条件下结合注射试样的流动分析技术，其概念可用图1-3所示的最简单的流路系

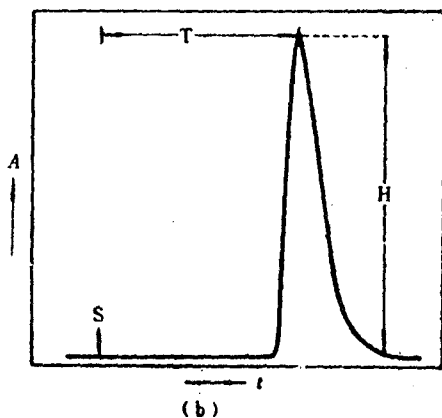
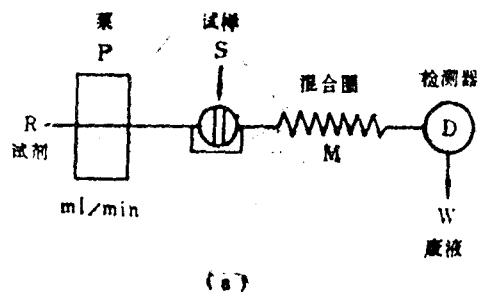


图1-3 简单的FIA流路系统及检测讯号

(a)流路系统; (b)输出讯号

P——泵; R——试剂载流; S——试样;

D——检测器; T——留存时间; H——峰高

统及用该系统得到的讯号来帮助理解。

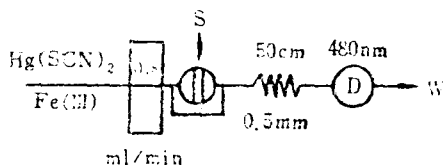
在封闭的管道中向连续流动的载流断续地注入一定体积的试样,所用的试样体积一般为 $10\sim 500\mu\text{l}$,管道内径为0.3

~1.5mm, 长度为10~300cm, 流量为 $0.5 \sim 10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试剂包含在载流中, 试剂和试样在混合圈中进行反应, 然后流过检测器而被检测。在这个系统中用准确控制注入试样体积、泵速度、管道长度和内径以及试剂组成来获得最佳的重现性。在这样的控制下, 化学分析未必定要在稳定状态下进行, 这是流动注射分析的一个重要概念。这个概念可认为是溶液化学处理的变革和FIA的基础。图1-2表明在任一时间 t 的FIA测量完全不亚于在稳定状态下的测量。

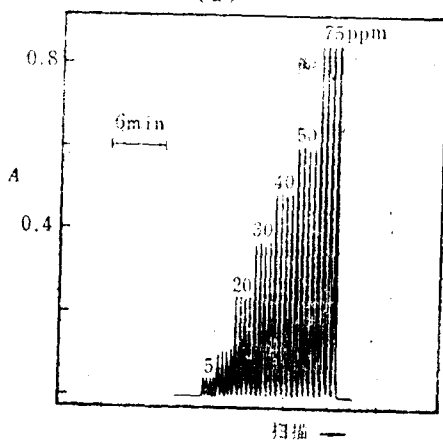
1-2 流动注射分析的原理和特点

流动注射分析是高度重现的溶液处理和各种检测方法结合的技术。一个简单的实例是氯化物的测定^[3]。使用的流路系统如图1-4a所示, 所采用的方法是基于样品中的氯离子把硫氰酸根离子从硫氰酸汞中释放出来, 释放出来的硫氰酸根与铁(Ⅲ)生成红色络合物, 用分光光度法进行测定。将含有5~75ppm氯化物的试样用一个 $30 \mu\text{l}$ 的注入阀注入到含有混合试剂的载流中, 载流的速度为 $0.8 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 通过分光光度计的流通池于480nm处连续测定和记录吸收值, 得到如图1-4b所示的讯号。测定速度是130样/h, 在此速度下试样的交叉污染(在FIA中这一现象称为carry over)所引起的干扰低于1%。由于测定速度很快, 一般每个试样都重复注射2至4次以显示其重现性, 这是FIA的优点之一。

由于管道内径很小, 所以试样和试剂的消耗量很少, 因而流动注射分析是很经济的。在这样的测定中, 因为通常能用泵速和混合圈长度来精确地控制留存时间, 使标准和试样的实验条件严格一致, 所以显色反应不需达到平衡, 显色了的



(a)



(b)

图1-4 流动注射-分光光度法测定 Cl^-

(a)流路系统；(b)用该系统测定5~75ppm Cl^- 的记录图

络合物也不需要稳定在一定时间以上。

对于不稳定试剂和反应灵敏度高但生成物不稳定的反应，流动注射分析是很适用的。例如 $\text{Cr}(\text{I})$ 和 $\text{V}(\text{I})$ 等强还原剂和 $\text{Ag}(\text{I})$ 和 $\text{U}(\text{I})$ 等氧化剂可以在FIA管路中产生，之后即与试剂反应，而由于管路系统是隔绝空气的，

可以保持这些试剂的稳定。因此,有不少原来看来不适用于定量分析的古典反应,有可能在FIA中得到重新应用。另外,对于一些反应条件要求严格的动力学分析和利用反应速度差的分析方法,由于反应时间和温度,添加剂的加入顺序和速度等因素难以精确控制,作为实用的分析方法有许多困难,而这些分析方法如果使用FIA,也许能容易地实现。

1-3 流动注射分析的发展及其潜力

流动注射分析的概念提出以后,其研究报导迅速增加。作为一种新的分析技术,流动注射分析的巨大潜力已开始为人们所认识。由于它的准确、重现、样品用量少和灵活多变性,流动注射分析已被许多化学实验室所采用。有关流动注射分析的文献已超过1500篇。大量的论文主要涉及反应物浓度的测定方法,其中使用较多的是分光光度法、荧光法、化学发光法和电化学分析法。近年来用原子吸收和电感耦合等离子体原子发射光谱法作检测手段的论文迅速增加,由此可见,流动注射技术与各种检测手段的配合具有广阔的领域和发展前景。

流动注射分析被广泛接受的主要原因是它的灵活性和多样性,而其成功则在于能重现地控制样品的注入、样品在管道中的停留时间和样品带在载流中的分散。这是流动注射分析最优越的性能,由此产生了各式各样的流路系统和新技术,诸如液-液萃取、离子交换、扩散膜、固定酶反应器等。所有这些新技术和装置,说明流动注射处理溶液的能力及其多用途是如何给技术改进创造机会和为定量分析提供更多的可能性,而且在很大程度上依赖于分析者的创造性,这也是流

动注射分析不断发展的特点。

综上所述，流动注射分析具有广阔的发展前景，它是一种无外界影响的分析过程，因而是化学实验室中处理样品和试剂的良好手段和解决分析问题的有效工具。目前，流动注射分析在各方面已得到日益普遍的应用，这个趋势在继续。

参 考 文 献

- (1) J. Ruzicka and E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 78, 145 (1975).
- (2) L. Skeggs, *Am. J. Clin. Pathol.*, 13, 451 (1957).
- (3) J. Ruzicka and E. H. Hansen, "Flow Injection Analysis", John Wiley and Sons, (1981).

第二章 流动注射分析的 基本装置和操作

流动注射分析装置由泵、样品注入阀、混合圈（或反应圈）及管道、连接器和其他流路元件组成。了解流动注射分析装置各个组成部件的作用，有能胜任流动注射分析人员的技术指导和有适当加工条件，就可以利用实验室已具备的检测仪器和记录器，加上泵和注入阀等部件，自己组装一台流动注射单元。通过组装，有创新精神的分析人员对流动注射分析的原理将会有更深刻的理解，有助于运用自如地设计流路系统和部件。值得一提的是，一台独立的流动注射单元也许比一台商品专用流动注射分析仪更有灵活性。Ruzicka 和 Hansen 指出，他们为大学生准备的整套实验和他们系里进行的所有关于流动注射分析方法的研究工作大半是借助于简单的自己组装的流动注射分析仪完成的^[1]。然而，对于从事日常分析的人员来说，一台性能良好的商品流动注射分析仪能提供方便的条件，这将是更好的选择。

一种新技术的发展，必然依赖于仪器的商品化，我国已有一些研究单位和工厂，例如沈阳肇发自动分析研究所、东北电力学院仪器仪表厂、江苏泰县电分析仪器厂和地质仪器厂能生产性能良好的流动注射分析仪，为流动注射在我国